

DERWENT-ACC-NO: 1989-280831

DERWENT-WEEK: 198939

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gas phase synthesis of diamond -  
involves releasing carbon contg. material into region of  
incomplete combustion maintained at diamond  
deposition temp.

PATENT-ASSIGNEE: SHOWA DENKO KK[SHOW]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0026647 (February 9, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 01203295 A		August 16, 1989	N/A
005	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 01203295A	N/A	
1988JP-0026647	February 9, 1988	

INT-CL (IPC): C30B029/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01203295A

BASIC-ABSTRACT:

A raw material cpd. contg. carbon is released antiradially from a ring from burner forming a domain of incomplete combustion. A base material for diamond deposition is disposed in this incomplete combustion domain or in non-oxidative environment in its vicinity, and maintained at a diamond deposition temp. so that diamond deposits continuously onto the base material. The nozzle holes, 4

mm in dia. are in a circle. A 7 mm square Si wafer is placed 10 mm above the nozzles at the centre of the ring burner. A mixt of propane and hydrogen is fed and the tungsten filament heated at 2100 deg.C. The station was lifted at a rate 15 microns/hr with a 6 r.p.m. spinning. After eight hours, and 2 micron thick film results.

ADVANTAGE - A thick, uniform diamond film is deposited in a simple operation quite readily, without using any complex appts.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: GAS PHASE SYNTHESIS DIAMOND RELEASE CARBON  
CONTAIN MATERIAL REGION  
INCOMPLETE COMBUST MAINTAIN DIAMOND DEPOSIT  
TEMPERATURE

DERWENT-CLASS: E36 L02

CPI-CODES: E31-N03; L02-F05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N209 N212 N224

N515 Q453 R043

Specfic Compounds

01776P

Registry Numbers

1704X 1724X 1711X 1714X 89290

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0335S; 1532S ; 1776P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-124227

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-203295

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月16日

C 30 B 29/04

8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 気相法ダイヤモンドの合成法

⑯ 特 願 昭63-26647

⑰ 出 願 昭63(1988)2月9日

⑱ 発 明 者 小 巻 邦 雄 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲ 発 明 者 広 瀬 洋 一 埼玉県北葛飾郡庄和町米島358-225

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉑ 出 願 人 広 瀬 洋 一 埼玉県北葛飾郡庄和町米島358-225

㉒ 代 理 人 弁理士 福田 武通 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

気相法ダイヤモンドの合成法

2. 特許請求の範囲

炭素を含むダイヤモンド析出用原料化合物を、環形周囲より中心に向けて放出しつつ、不完全燃焼領域を有するように燃焼させ、

該不完全燃焼領域中、又は該領域の近傍の非酸化性雰囲気中に、ダイヤモンド析出用基材を設置し、基材温度をダイヤモンド析出温度に保持することにより、基材上にダイヤモンドを連続的に析出させることを特徴とする気相法ダイヤモンドの合成法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐摩耗性、耐蝕性、高熱伝導性、広域光学的透明等の優れた特性を有し、研摩材、研削材、超硬工具材、光学材用部材等に有用な膜状、薄片状板状、棒状のダイヤモンドの気相法合成方

法に関する。

(従来技術)

ダイヤモンドの合成法としては、超高压高温条件下での、鉄、ニッケル系等の触媒による合成法や燐素法による黒鉛の直接変換法が従来より実施されている。

近年低圧CVD法として、炭化水素又は窒素、酸素等を含む有機化合物と水素との混合ガスを熱フィラメント、マイクロ波プラズマ、高周波プラズマ、直流放電プラズマ、直流アーク放電等により動起状態としてダイヤモンドを合成する方法が開発されている。

本発明に係わる膜状、薄片状、板状又は棒状ダイヤモンドは、超高压法の極めて特殊な条件下で大粒ダイヤモンド結晶を長時間かけて成長させたものからレーザーで切出す方法が行われている。又膜状物に関しては低圧CVD法による研究が行われている段階である。

(発明が解決しようとする課題)

前記に記載した超高压法は特殊な設備を必要と

し、又膜状、薄片状、板状、棒状のダイヤモンドの製造はまず大粒ダイヤモンドを合成し、この大粒ダイヤモンドをレーザーで切出して製造されており、容易に、安価に、短時間に製造するという実用的な要求に必ずしも応じるものとはいえない。又従来の前記CVD法に於ては、原料ガスをダイヤモンドが合成可能に励起するために特殊な装置を必要とした。又いずれの励起源を用いてもダイヤモンド析出面積の増大は困難であり、又、厚みをもった板状、棒状物のダイヤモンドの製造は不可能であった。本発明者らは従来法に比し、簡易な手段で、しかも大面積の膜状、板状、棒状ダイヤモンドをも生成しうる気相合成法を開発する目的で研究の結果、炭素を含む原料化合物をダイヤモンド析出用基材の周囲より、燃焼炎が中心に向うように燃焼させて不完全燃焼領域を形成することにより目的を達成しうることを確認して本発明を完成した。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは低圧CVD法に関し、とくに励起手

する。

なお本発明の方法により合成されるダイヤモンドにはダイヤモンド様炭素を含む。

まずダイヤモンド合成用原料ガスについて説明する。

炭素源として次に示す各種の化合物が使用できる。

#### a) 含水素化合物

飽和炭化水素：メタン、エタン、プロパン、ブタン等。

不飽和炭化水素：エチレン、プロピレン、ブチレン、アセチレン、アリレン等。

芳香族炭化水素：ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等。

CHO 化合物：メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル基含有化合物。

ケトン基を含むもの：アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2, 4-ペン

段について種々検討を重ねた結果、熱フィラメントでは熱プラズマ、マイクロ波ではマイクロ波プラズマ、直流アーク放電ではアーク放電プラズマなど、すべてプラズマ状態がダイヤモンド合成に大きく関与しているとの結論を得、これより燃焼による燃焼炎もプラズマ状態であることにより、この燃焼炎を利用すれば従来法に比し容易にダイヤモンドを合成しうると判断し、さらにその燃焼炎をダイヤモンド析出用基材に向けその周辺より生成させることにより、生成ダイヤモンドの厚さを等しく、均質にしうると考え鋭意研究の結果本発明を完成した。

即ち本発明は炭素を含むダイヤモンド析出用原料化合物を環形周囲より中心に向けて放出し、不完全燃焼領域を有するように燃焼させ、該不完全燃焼領域中、又は該領域の近傍の非酸化性雰囲気中に、ダイヤモンド析出用基材を設置し、基材温度をダイヤモンド析出温度に保持することにより基材にダイヤモンドを連続的に析出させることを特徴とする気相法ダイヤモンド合成法に関

タンジオン、アセトフェノン、1'-ブチロナフトン。

エステル系：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル。

ケテン基を含むもの：ジメチルケテン、フェニルケテン。

アセチル基を含むもの：酢酸、無水酢酸、アセトフェノン、ピアセチル。

アルデヒド基を含むもの：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド。

メチレン基を含むもの：ケテン、ジアゾメタン。

メチル基を含むもの：メーブチルパーオキシaid、メチルヒドロパーオキシaid、過酢酸。

#### b) 窒素含有化合物

第1アミン：メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、イソプロピルアミン。

ニトリル基を含むもの：アセトニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、ビバロニトリル。

アミド基を含むもの：ヘキサナムド、アセトアミド。

ニトロ基化合物：ニトロエタン、ニトロメタン、ニトロソベンゼン、ニトロプロパン。

c) 含酸素化合物 一酸化炭素 炭酸ガス。

前述の化合物は一種又は二種以上を混合して用いることができる。

これらの炭素源化合物に水素、必要により酸素を混合し含酸素又は非含酸素雰囲気中で燃焼させる。

さらに炭素源として固体の炭素、黒鉛等を前記化合物と水素、酸素の混合ガスの燃焼炎中で、気化、燃焼、水素化等の反応を介して炭素源として用いることも可能である。

本発明においては前記のダイヤモンド合成用原料ガスを不完全燃焼領域が存在するように燃焼させて燃焼炎を形成させ、該不完全燃焼領域中又は

又5は基材で、水冷等の冷却手段を有する基材支持体6に取付けられている。7はタングステン線フィラメントである。

第2図に示す8は燃焼炎である。析出燃焼用原料供給管2より原料を供給し、バーナー噴出口より燃焼炎を生成させる。燃焼炎は内炎と称すべき不完全燃焼領域9と、外炎10とにより構成されている。

なお7に例示されるタングステン線フィラメントは燃焼炎のみでダイヤモンド生成状態への動起化が不十分の場合の補助動起手段である。

第3図は本発明方法を実施するための装置の他の一例の断面図であって、第1図の装置の基材5を、環状バーナー1の中心位置にバーナーに対して縦方向に、上下動可能に、かつ軸心を中心に回転可能に配設された基材棒15と、またタングステン線フィラメント7を、基材棒15をはさんで、配設されたタングステン線フィラメント17、27としたものである。なお、タングステン線フィラメントは図示のものに限るものでなく、基材棒の周

炎外の非酸化性でかつ炎の近傍のダイヤモンド析出可能に動起された領域に、ダイヤモンド析出成長面を常に存在させる事が必要である。

又、前記のダイヤモンド合成用原料ガスに酸素を添加し、燃焼を酸素を含まない雰囲気、或は酸素を含む雰囲気中でダイヤモンド析出状態に動起された不完全燃焼領域を生成させる具体例としては、例えば前者についてはアルゴン等の雰囲気中での燃焼を、又後者の例としては大気開放中の燃焼を例示できる。

そして本発明方法においては、燃焼炎を基材の周辺より、基材に向けて生成させることに特徴がある。

第1図は本発明方法を実施するための装置の一例であり、第2図は第1図A-A部分の断面である。

図面において、1は環形のバーナーで、ダイヤモンド析出燃焼用原料供給管2、環状バーナー本体3、バーナー噴出口4を有し、供給管2とバーナー噴出口が接続されている。

図の一部又は全面に適宜もうけることができる。

図において5、15で示されるダイヤモンド析出用基材は通常低圧CVD法で用いられるものが使用できる。

即ち、ダイヤモンド板、粒状物、Siウエハー、SiC焼結体板、粒状物の外にW、WC、Mo、超硬合金製のものを基材支持体に固定して使用できる。

ダイヤモンドが析出する領域は、燃焼炎中の酸素不足の領域である。酸素過剰領域は、高熱で例えダイヤモンドが形成されても、過剰の酸素によりCO、CO<sub>2</sub>となり消失する。即ち、ダイヤモンド析出領域は酸素不足であり比較的低温である。そしてこの領域においては原料ガスより炭化水素ラジカルや炭素ラジカル(活性種)の生成の条件に動起することが必要である。本発明方法において炎の温度は300～3000℃ダイヤモンド析出用基材の温度は300℃～1400℃の範囲におくことが好ましい。

そしてこの状態では動起が不十分の場合、補助加熱源として、通電加熱による発熱体、高周波誘

導加熱、レーザー光による加熱方式、赤外線加熱、アーク放電による加熱等が用いられる。

具体的には加熱領域温度は800℃以上、望ましくは1000℃以上、基材温度は300℃以上1400℃以下に保持すれば良い。

炎を形成させる圧力は0.001気圧～1000気圧の範囲で選択できるが、0.01気圧～50気圧が好ましい。とくに常圧(1気圧)での合成は大気開放で実施可能を示すものであり、実用的価値が大である。

なお基材支持体を回転可能にしておけば、ダイヤモンドの基材への析出が不均一の場合、回転することにより容易に均一化することができる。又基材支持体を上下に移動可能とすることにより燃焼炎の最適ダイヤモンド析出位置に常に基材を調整することが容易である。したがって、例えばダイヤモンドの生成に応じて基材を上下方向に移動することもできる。

又、補助加熱体は必ずしも、基材の上方に限らず、基材の下方におくこともできる。

れた第1図に示される環形バーナーの中心部よりノズル上方10mmに7mmの角Siウエハー基材をSUS製回転支持台に取付け、補助加熱体として直径0.3mmφのタングステン線をフィラメントをノズル上方7mm、ウエハー面より下3mmの位置に固定した。バーナーのガス導入口にH<sub>2</sub>2500CC/分、プロパン37.5CC/分(プロパン/水素比2.5Vol%)の混合ガスを送りノズルより大気中に燃焼炎を生成させ、さらにタングステン線を通電加熱2100℃に保持した。

基材ホルダーを6rpmで回転させ、毎時15μmの速さで上部に引上げた。

この状態で8時間合成を行った。

その結果Siウエハー上に厚さ約82μmの結晶性の高い層が得られた。その表面下に数μmの結晶粒を光学顕微鏡により観察できた。又ラマン分光スペクトルで1333cm<sup>-1</sup>にダイヤモンドによる鋭いピークと1550cm<sup>-1</sup>付近に非常にブロードなi-カーボンによるピークを認めた。

#### 実施例 2

又本方法は他の気相法CVD方法に比較し、ダイヤモンド析出領域を長時間安定に保ち易い。又ダイヤモンド成長速度も1～2μm/hr以上であり、マイクロ波励起、高周波励起、DCプラズマ励起等によるダイヤモンド合成法よりは成長ダイヤモンドへの容器等からの汚染度合が低い。

#### (作 用)

炭素含有原料化合物から燃焼炎中で炭素との反応で分解解離を行い、ラジカル化した活性種から例えばC、C<sub>2</sub>、CH、CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>などがダイヤモンド相を形成して析出するものと推定される。

又水素原子、酸素原子も形成され、ダイヤモンド析出反応に関与しているものと思われる。

#### (発明の効果)

均質でかつ膜厚の大きいダイヤモンドを極めて容易に、又複雑な装置を用いずCVD法により製造できるので、実用的価値は大きい。

#### (実 施 例)

##### 実施例 1

ノズル穴が直径4mmの円上に10個円形に配置さ

実施例1とまったく同様な装置を用いて、H<sub>2</sub>2500CC/分、エタノール50CC/分(エタノール/水素比2vol%)を導入する以外同じ条件を用いて10時間連続合成を行った。

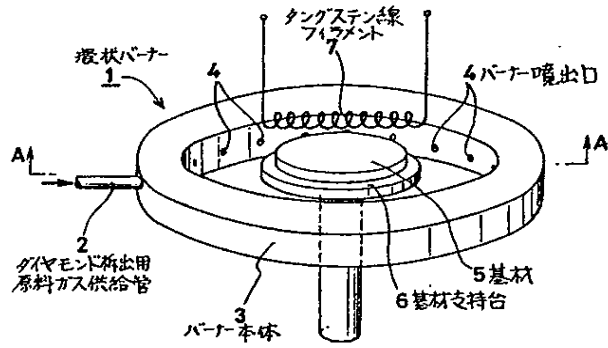
その結果厚さ約141μmの結晶性の良い実施例1と同様な表面形態の厚膜を顕微鏡観察により確認した。又、ラマン分光でも同様なスペクトルを得た。

#### 4. 図面の簡単な説明

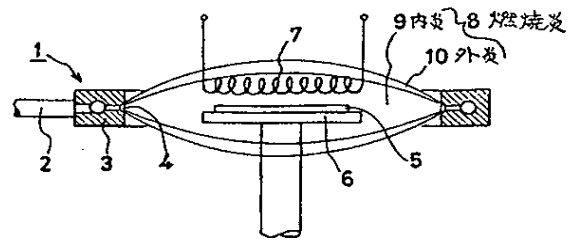
第1図は本発明を実施するための装置の一例、第2図は第1図におけるA-A部分の断面図、第3図は本発明を実施するための装置の他の一例の断面図である。

図において、1は環形バーナー、2はダイヤモンド析出燃焼用原料供給管、3は環形バーナー本体、4はバーナー噴出口、5、15は基材、6は基材支持台、7、17、27はタングステン線フィラメント、8は燃焼炎、9は内炎、10は外炎。

第1図



第2図



第3図

